

M.H

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 18/62, 18/34, 18/70, 18/08, C08K 5/09, C08J 9/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/11059
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05183 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1999 (21.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 38 167.0 21. August 1998 (21.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREYENSCHMIDT, Martin [DE/DE]; Enzingerstrasse 69, D-67551 Worms (DE). ARLT, Andreas [DE/DE]; Hermann-Frey-Strasse 2, D-72474 Winterlingen (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Mühlweg 44, D-67117 Limburgerhof (DE). TREULING, Ulrich [DE/DE]; Melibokusstrasse 24, D-64625 Bensheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: MIXTURE CONTAINING ISOCYANATES AS WELL AS ORGANIC AND/OR INORGANIC ACID ANHYDRIDES (54) Bezeichnung: MISCHUNG ENTHALTEND ISOCYANATE SOWIE ORGANISCHE UND/ODER ANORGANISCHE SÄUREANHYDRIDE (57) Abstract The present invention relates to a mixture that contains (i) at least one isocyanate and (ii) at least one organic and/or inorganic acid anhydride. (57) Zusammenfassung Mischung enthaltend: (i) mindestens ein Isocyanat sowie (ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säureanhydride

5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

10

(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid, bevorzugt mindestens ein Carbonsäureanhydrid, wobei (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthaltend ist.

15

Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatz-

20 stoffen und/oder Hilfsmitteln, derart herstellbare Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Verwendung von den erfindungsgemäßen Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch

25 Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmittel, Zusatzstoffe, und/oder Hilfsmittel ist allgemein bekannt.

30

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise

35 Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und Temperatur eine hydrolytische

40 Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z.B. Toluyldiamin

45 (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

2

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α, β -ungesättigten Estercarboxylaten, die als Katalysatoren zusätzlich zu Aminen eingesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Die olefinischen Doppelbindungen der Estercarboxylate sollen Amine durch eine Addition an die Doppelbindung abfangen. US 4 255 526 beschreibt den Einsatz von Aminosäuren bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen zur Erhöhung der Stabilität hinsichtlich Feuchtigkeit und Hitze.

Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die eingesetzten Stoffe relativ teuer sind und zudem nach dem Stand der Technik erst bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zugegeben werden. Bislang ist es nicht gelungen, Hydrolysestabilisatoren zu entwickeln, die erst nach dem Verarbeitungsprozeß ihre Aktivität entwickeln. In den überwiegenden Fällen greifen die bisher verwendeten Materialien direkt in den Reaktionsverlauf bei der Verarbeitung von Isocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ein, verändern die Reaktivität dieser Komponenten zueinander und machen eine weitere Systemanpassung unumgänglich. Auch die in DE-A 23 50 684 beschriebenen Katalysator-Säure-Komplexe werden bei der Herstellung der Polyurethane zu den Ausgangskomponenten zugegeben. Eine Zugabe eines Hydrolysestabilisators, der die Reaktivität des Systems während des Verarbeitungsprozesses nicht beeinflusst und über die Isocyanatkomponente zugegeben wird ist nicht bekannt.

EP-A 711 799 beschreibt die Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einem zelligen Kern und einer verdichteten Randzone, die in Gegenwart von polymeren Carbonsäuren oder deren Derivaten hergestellt werden, wobei die Polymere der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente zugegeben werden. Die Aufgabe, die dieser Schrift zugrunde lag, war der Ersatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmitteln und die Herstellung von Formkörpern mit einer verbesserten Haut. Das Problem der Alterungsprozesse bei Polyurethanen wird in dieser Schrift nicht angesprochen.

3

- Häufig werden zur Herstellung von Polyurethansystemen Katalysatoren, beispielsweise organische Amine, eingesetzt, die bei einer Herstellung von Polyurethanschäumen bevorzugt sowohl die Treibreaktion, d.h. die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit
- 5 beispielsweise Wasser zur Bildung von Kohlendioxid, als auch die Vernetzungsreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Isocyanaten zur Urethangruppe beschleunigen. Um das Fließvermögen und die Durchhärtung der Reaktionsmischungen zu verbessern, kann es insbesondere bei der Herstellung von geschäumten Polyurethanen
- 10 vorteilhaft sein, die Amine blockiert durch Salzbildung mit einer organischen Säure, üblicherweise Ameisen-, Essig- oder Ethylhexansäure, einzusetzen. Während der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion unter Einwirkung der Reaktionswärme zerfallen die thermisch reversibel blockierten Katalysatoren, das katalytisch
- 15 aktive Amin wird freigesetzt und die Vernetzungs- oder Schäumreaktion setzt erst nach ausreichender Start- und Steigzeit des Reaktionsgemisches verstärkt ein. Katalysatoren dieser Art werden in DE-A 28 12 256 beschrieben.
- 20 Nachteilig an diesem Einsatz von verzögert wirkenden Katalysatoren ist die Tatsache, daß diese Katalysatoren in einem äquimolaren Verhältnis von basischem Katalysator zu blockierender Säure eingesetzt werden und nach erfolgter Katalyse der Katalysator unblockiert in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt
- 25 vorliegt. Auch ist anzumerken, daß die Katalysatoren meistens mit leichtflüchtigen Säuren blockiert werden und diese während der hohen Temperaturen des Verarbeitungsprozesses aus dem System verdampfen und für eine Blockierung des Katalysators nicht mehr vorliegen. Darüber hinaus können in den überwiegenden Fällen nicht
- 30 ausschließlich blockierte Katalysatoren eingesetzt werden, weil ansonsten die Reaktion zu langsam wird, so daß niemals die gesamte Menge des im System verbleibenden Katalysators blockiert wird und sehr große Anteile freien Katalysators die Urethanspaltung katalysieren können.
- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine Mischung zu entwickeln, die bei der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion zu Produkten mit einer verbesserten Stabilität gegen Alterungsprozesse, insbesondere gegen Hydrolyse, führt. Des weiteren
- 40 sollte ein Stabilisator entwickelt werden, der es ermöglicht, die Hydrolyse bei Polyetherurethanen zurückzudrängen und damit auch zu verhindern, daß aromatische Amine freigesetzt werden.
- Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen
- 45 gelöst werden, die bevorzugt als Komponenten bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.

Es konnte überraschend festgestellt werden, daß ein bei einer Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten anwesender aminischer Katalysator nicht nur die Polyadditionsreaktion, d.h. die Bildung von Urethangruppen beschleunigt, sondern nach erfolgter Polyadditionsreaktion auch und verstärkt die Spaltung der Urethanbindungen katalysiert. Dies gilt insbesondere bei einer Lagerung der Polyisocyanat-Produkten unter feuchten und warmen Bedingungen und wird durch die Tatsache verstärkt, daß der Katalysator nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nicht blockiert und damit aktiv vorliegt und die Rückspaltung katalysiert. Die Spaltung der Urethanbindung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, sondern kann auch zur Bildung von Aminen führen, die unerwünscht sind.

Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (ii) mindestens einem Säureanhydrid erreicht man, daß die Anhydride in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten insbesondere unter feuchten und warmen Bedingungen zu den Säuren hydrolysiert werden. Diese nach der Hydrolyse entstandenen Säuren blockieren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung oder Reaktion und verhindern somit unter den genannten Bedingungen eine effektive Rückspaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindungen. Zudem werden durch eine unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Säureanhydriden gebunden.

Die Säureanhydride werden somit in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der Katalysatoren oder durch Reaktion mit den Katalysatoren. Zudem können die Säureanhydride in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.

Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann damit erfindungsgemäß vermindert kann.

5

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Säureanhydride, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nicht wesentlich in die Reaktion eingreifen. Dies

- 5 gilt insbesondere, wenn man die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten einsetzt, da diese Komponente üblicherweise frei von Wasser ist und somit eine Hydrolyse der Anhydride vermieden werden kann.
- 10 Überraschend konnte festgestellt werden, daß die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d.h. 25°C stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit den Anhydridgruppen reagieren.
- 15 Die erfindungsgemäßen Säureanhydride, bevorzugt die erfindungsgemäßen Mischungen, kann man bevorzugt zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Kata-
- 20 lysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln einsetzen. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbharte oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren
- 25 unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Mischungen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten
- 30 mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

Die vorliegende technische Lehre ist speziell für Schaumstoffe,

- 35 die feucht-warmen Bedingungen (Heißdampfdesinfektion, bzw. zukünftig -sterilisierung von Krankenhausmatratzen, Heißdampfreinigung von Polstermöbeln und Teppichen) von außerordentlichem Vorteil.
- 40 Die mit einer Spaltreaktion des Polyurethans verbundene Bildung von primären aromatischen Aminen wie Toluyldiamin oder Diaminodiphenylmethan wird dadurch ebenfalls deutlich vermindert. Die stabilisierende Wirkung beruht vorteilhaft auf einer Verhinderung der Bildung primärer Amine. Durch die erfindungsgemäßen Säure-
- 45 anhydride wird sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feucht-warmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären

aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2'-, 2,4'-, und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt.

- Besonders bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Säure-
- 5 anhydride in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweich-
schaumstoffen mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt
20 bis 70 kg/m³, insbesondere Matratzen und/oder Polsterungen für
Möbel und/oder Teppiche, insbesondere Krankenhausmatratzen, durch
Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven
- 10 Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und
gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein. Diese
Produkten, d.h. insbesondere die Polsterungen für Möbel und/oder
Teppiche und/oder die Matratzen werden zunehmend zur Reinigung
bzw. Desinfektion mit heißem Dampf behandelt, womit gerade bei
- 15 diesen Produkten, die erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind,
die erfindungsgemäßen Vorteile besonders ausgeprägt sind.
In den erfindungsgemäßen Verfahren wird (ii) bevorzugt in einer
Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis
6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von (i) und (ii),
- 20 eingesetzt.

Als Isocyanate kommen in den erfindungsgemäßen Mischungen
beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

- 25 Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cyclo-
aliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen
organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionellen, besonders
bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.
- 30 Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit
4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecan-
diisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methyl-
pentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und
vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische
- 35 Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie be-
liebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-
5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und
2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden
Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diiso-
- 40 cyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di-
und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat
(TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und
2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden
Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen
- 45 aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen
aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten,
3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus

TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und
5 Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

- Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Iso-
cyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer
10 Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispiels-
haft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-,
Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen
enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen bei-
spielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische,
15 vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6
bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf
das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat,
modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen,
modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI
20 und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, wobei als Di- bzw.
Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische einge-
setzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-,
Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxy-
propylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole.
25 Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit
NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis
14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus
beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen
und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und
30 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI
und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten
oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimid-
gruppen und/oder Isocyanuratringe enthaltende Polyisocyanate mit
NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%,
35 bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'-
und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4-
und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

- Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit
40 unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-,
4,4'-Diphenyl-methan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4-
und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

- Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen
45 Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenyl-
methandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI,
Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat Einsatz,

wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können. Prinzipiell ist jedoch die Wirksamkeit dieser Anhydride unabhängig vom eingesetzten Isocyanat.

5

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6,

- 10 und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

- 20 Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.
- 25 Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

35

- Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyesterpolyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden.

- Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen
- 45 können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder

3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glyzerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

- Als (ii) können organische oder anorganische Säureanhydride, beispielsweise auch Polyanhydride, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäureanhydride, beispielsweise Anhydride aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen, wobei auch gemischte Anhydride hergestellt auf der Basis von mindestens zwei verschiedenen Carbonsäuren eingesetzt werden können. Als Anhydride können auch Polyanhydride eingesetzt werden, die durch Di- und/oder Polycarbonsäuren erhältlich sind bzw.
- 10 Copolymere aus Anhydriden und unterschiedlichsten Alkenen. Bevorzugt sind die Carboxylgruppen der Verbindungen weitgehend, besonders bevorzugt vollständig in die entsprechenden Anhydride überführt. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1000000 auf. Beispielhaft seien genannt:
- 15 Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Pentansäureanhydrid, Hexansäureanhydrid, Heptansäureanhydrid, Oktansäureanhydrid, Dimethylolpropionsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 4,4'-Ethylenglykol-
- 20 bis-anhydrotrimellithat, 4,4'-(2-Acetyl-1,3-glycerin)bis-anhydrotrimellithat, Decandionsäureanhydrid, Dodecandionsäureanhydrid, Azelainsäureanhydrid, Pimelinsäureanhydrid, Brassylsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid,
- 25 Chlorendicsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Mellophansäureanhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Benzol-1,2,3-tricarbonsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Diphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Diphenyl-2,2'-3,3'-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure-
- 30 anhydrid, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Decahydronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid,
- 35 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Phenanthren-1,3,9,10-tetracarbonsäureanhydrid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methananhydrid, 1,1-Bis(2,3-dicarboxy-
- 40 phenyl)ethananhydrid, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethananhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propananhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonanhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etheranhydrid, Ethylentetracarbonsäureanhydrid, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid,
- 45 Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, Mellithsäureanhydrid, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid

11

- säureanhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Phenylelessigsäureanhydrid, Cyclohexylalkansäureanhydride, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Poly-maleinsäureanhydrid, Anhydride auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Anhydride aus Maleinsäure und beliebigen Alkylenen, wie n-Octylen-Bernsteinsäureanhydrid, n-Dodicylenbernsteinsäureanhydrid und/oder Copolymere aus Anhydriden und beliebigen weiteren Comonomeren, wie Isobuten und Maleinsäureanhydrid, Poly-(ethylen-co-acrylsäurebutylester comaleinsäuredianhydrid) und/oder Poly-(styrol-co-maleinsäureanhydrid), wobei die entsprechenden Di- oder Polysäuren teilweise oder bevorzugt vollständig als Anhydride vorliegen. Die entsprechenden Anhydride können bei den Di- oder Polysäuren, soweit dies sterisch möglich ist, sowohl inter- als auch intramolekular ausgebildet sein.

- Als Comonomere, die mit den ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden copolymerisierbar sind, können beispielsweise des weiteren Verwendung finden:

- Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen, n-Octylen, n-Dodicylen und Diisobuten, Vinylalkylether, wie z.B. Vinylmethyl-, Vinylethyl-, Vinylpropyl-, Vinylisopropyl-, Vinylbutyl-, Vinylisobutyl- und Vinyl-tert.-butylether, Vinylaromaten, wie z.B. Styrol und α -Methylstyrol, Furan und 2-Methylfuran, Diketen, Acryl- und Methacrylsäurederivate, beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylate, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und Tert.-butyl(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxyisobutyl(meth)acrylat, Vinylcarbon säureester, wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylpivalat und andere vinylgruppenhaltige Monomere wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid und N-Vinylimidazol.
- Bevorzugt werden als (ii) Anhydride auf der Basis folgender Verbindungen eingesetzt: Pyromellitsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthalsäure, Benzoessäure, Phenylelessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder der Maleinsäure und Alkylenen, beispielsweise den bereits beschriebenen Comonomeren, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den genannten ungesättigten

12

Säuren mit Comonomeren, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind.

Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Anhydride, die
5 sich gut in (i) lösen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung.

10

Zusätzlich zu (i) und (ii) können die Mischungen Treibmittel, Zusatzstoffe, Hilfsmittel und/oder Katalysatoren, beispielsweise solche, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten, beispielsweise die Treib- und/oder Ver-
15 netzungsreaktion, beschleunigen, enthalten.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im
20 Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methyliso-
25 butylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der bei-
30 spielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen
35 genannt.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Tri-
40 ethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropyl-
45 amin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin,

13

Tetramethylhexamethylen-diamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanol-amin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethyl-
5 piparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren
10 können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbon-säuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethyl-hexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von
15 organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevor-zugt Triethylendiamin.

20

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise kompakten oder zelligen, beispielsweise mikrozelligen, thermoplastischen oder vernetzten, harten, halbharten oder weichen, elastischen

25 oder unelastischen Polyurethanen eingesetzt.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Poly-additionsprodukte sind beispielhaft bereits beschrieben worden.

Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die

30 gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekular-gewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Poly-isocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise
35 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyiso-
40 cyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

45

14

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

10

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Säureanhydride werden erfindungsgemäß der B-Komponente zugegeben. In der A-Komponente kann das Anhydrid nur mit einer begrenzten Lebensdauer eingebracht werden, ohne die Systemparameter zu verändern, da die in dieser Komponente vorliegenden aminischen Katalysatoren und das Wasser zu einer Hydrolyse des Anhydrids beitragen und damit die Aktivität der Katalysatoren bereits in den nicht verarbeiteten Systemen herabsetzen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man die Säureanhydride (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säureanhydride und der eingesetzten Isocyanate, ein.

30

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 1 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

40

45

15

A-Komponente

- 97 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,
- 3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,
- 3,31 Gew.-Teile Wasser,
- 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,
- 0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und
- 0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

B-Komponente

- Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

Tabelle 1

30

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
1	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
2	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
3	Bernsteinsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
4	Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 500, 1,2 Gew.-%
5	Poly(methylvinylether-alternierend-maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 216000, 0,7 Gew.-%
6	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
7	Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%
8	Polytetramethylenetherglykol endcapped mit Trimellithsäureanhydrid, 2,3 Gew.-%
9	Maleinsäureanhydrid/Butadien-Copolymer, 5,0 Gew.-%

16

Die Herstellung der Weichschaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5 l Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischte, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der
5 Startzeit in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschaumstoffe wurden
10 hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften direkt nach der Herstellung sowie nach einer Lagerung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Weichschaumstoffen, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Ver-
15 gleich), untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die deutlich gesteigerte Stabilität der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

	Beispiel	DVR	RPE	Stauch- härte	Zugfestig- keit	Dehnung
5	Vergleich o.L.	4,1	68,5	5,1	95	96
	Vergleich m.L.	15,6	49,3	3,8	59	105
	1 o.L.	3,6	69,7	4,9	88	84
	1 m.L.	5,6	64,3	5,1	71	79
10	2 o.L.	4,7	68,0	4,9	88	95
	2 m.L.	6,1	61,0	4,1	79	105
	3 o.L.	4,3	72,7	5,6	88	85
	3 m.L.	5,7	65,2	4,5	101	104
15	4 o.L.	3,9	70,6	5,1	91	91
	4 m.L.	5,9	63,5	3,9	88	101
	5 o.L.	5,1	67,8	4,7	88	91
	5 m.L.	7,3	60,5	4,4	76	99
20	6 o.L.	3,3	69,7	4,6	93	96
	6 m.L.	5,7	63,5	3,8	76	96
	7 o.L.	3,4	68,9	4,6	81	85
	7 m.L.	7,3	59,9	3,8	70	94
25	8 o.L.	3,9	68,9	6,3	91	86
	8 m.L.	5,7	64,0	4,9	76	86
	9 o.L.	3,9	70,4	5,5	93	89
	9 m.L.	5,2	65,3	4,1	76	88

30 o.L.: ohne Lagerung

m.L.: mit Lagerung

35 DVR: Druckverformungsrest, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53572

RPE: Rückprallelastizität, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53573

40 Stauchhärte: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53577
bei 40 % Verformung

Zugfestigkeit: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53571

45 Dehnung: angegeben in [%], gemessen nach DIN 53571

18

Die überraschenden Vorteile der vorliegenden Erfindung sollen zudem beispielhaft für die Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen dargestellt werden.

- 5 Ein wichtiges Qualitätskriterium für Polyetherurethanschuhssysteme ist das Dauerbiegeverhalten. Geprüft wird das Dauerbiegeverhalten nach folgender Methode: In einem entsprechenden Polyurethanformkörper bzw. einer Schuhsohle wird ein 2 mm breiter Einstich geschnitten und darauf das Material dem Biegetest unterworfen.
- 10 Dieser sieht vor, daß das Material bei 100000 Biegungen von 90° und einer Frequenz von 150 Biegungen/Minute eine maximale Reißerweiterung von 4 mm erfahren darf, um den Test noch zu bestehen. Darüber hinaus muß das System den Biegetest auch bestehen, nachdem es einer hydrolytischen Alterung unterzogen wurde. Erschwert
- 15 wird die Prüfung dadurch, daß der Dauerbiegetest in einen vor und nach Hydrolyse überlappenden Indexbereich bestanden werden muß.

Mit den folgenden Rezepturen, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen eingesetzt werden können, wurden

20 Prüfkörper hergestellt, die auf ihr Dauerbiegeverhalten vor und nach Lagerung untersucht wurden.

A-Komponente

- | | | |
|----|-----------------|--|
| 25 | 30 Gew.-Teile | eines trifunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 21 % mit einer OH-Zahl von 26 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 3; |
| 30 | 57,3 Gew.-Teile | eines difunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 19 % mit einer OH-Zahl von 28 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 2; |
| 35 | 7,5 Gew.-Teile | Butandiol-1,4 |
| | 4,5 Gew.-Teile | 25%igen Lösung von Dabco in Butandiol-1,4 |
| | 0,2 Gew.-Teile | Zinnkatalysators |
| 40 | 0,47 Gew.-Teile | Wasser |

B-Komponente

Präpolymer (96 Gew.-%) mit einem NCO-Gehalt von 20,5 % erhalten durch Umsetzung von 4,4'-MDI (76 Gew.-%), einem Polymer MDI

- 5 (4 Gew.-%), einem difunktionellen Polyol (14 Gew.-%) mit einer Hydroxylzahl von 104 mg KOH/g, basierend auf Propylenoxid und Dipropylenglykol (5 %) sowie 4 Gew.-% Alkylbernsteinsäureanhydrid.

- 10 Die Vergleichsprüfkörper wurden mit einer B-Komponente hergestellt, die 100 % des Prepolymers und kein Säureanhydrid enthielt.

Die Herstellung der Polyurethanprüfkörper erfolgte derart, daß

- 15 man die A-Komponente bei 25°C Temperatur in einer EMB Niederdruck Puromaten mit der B-Komponente bei einem Masseverhältnis (MV) von A-Komponente zu B-Komponente, das in der Tabelle 3 angegeben ist, vermischte, die aufschäumende Mischung in eine auf 45°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 20x20x1 cm goß,
- 20 die Form verschloß und nach 4,5 Minuten der Gelzeit den mikrozellulären Schaum (das geschäumte Elastomer) entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanformkörper wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften nach einem Tag

- 25 Lagerung und Nachreaktion bei Raumtemperatur sowie nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 70°C und 100 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu den zelligen Elastomeren, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Vergleich), untersucht. Die hervor-
- 30 ragenden Eigenschaften, insbesondere das deutlich verbesserte Dauerbiegeverhalten der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

35

Beispiel	Gew.-% Anhydrid in B	MV A:B =100:	Dauerbiege- eigenschaften vor Lagerung	Dauerbiege- eigenschaften nach Lagerung
Vergleich	0	90	6,8; 5,5; 7,0; 7,8	10000 Bruch
40 Vergleich	0	92	5,3; 6,2; 4,5; 4,8	50000 Bruch
Vergleich	0	95	60000 Bruch	5,4; 8,0; 7,2; 5,0
Vergleich	0	98	40000 Bruch	6,0; 5,5; 5,9; 5,7
Vergleich	0	101	10000 Bruch	5,6; 5,6; 5,5; 4,6
10	4	96	5,2; 4,5; 4,8; 4,7	90000 Bruch
45 11	4	99	4,2; 3,8; 3,2; 3,7	7,1; 5,6; 6,0; 5,5
12	4	102	4,2; 3,3; 3,2'; 3,5	5,5; 5,8; 6,0; 5,4
13	4	104,5	3,5; 3,3; 3,8; 3,7	4,8; 5,6; 5,0; 5,5

20

Die Zahl bei den Dauerbiegeeigenschaften vor der Angabe "Bruch" gibt an, nach wie vielen Belastungen der Prüfkörper brach. Die anderen Angaben bezeichnen die Rißerweiterung in mm, wobei zunächst ein Einstich von 2mm vorgenommen wird und nach dem Dauerbiegeversuch die maximale Rißerweiterung inklusive Einstich nicht mehr als 6mm betragen darf, um den Test noch zu bestehen.

Das Dauerbiegeverhalten konnte durch die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane deutlich verbessert werden, sowohl vor als auch nach einer Lagerung unter hydrolytischen Bedingungen. Dieser Vorteil konnte über einen sehr weiten Indexbereich, d.h. Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente B, erreicht werden, so daß die Verarbeitungssicherheit des Systems beim Kunden signifikant verbessert wird und weniger Reklamationen zu befürchten sind.

Beispiele 14 bis 26

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwrmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen kommen. Dies führt nicht nur zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, sondern auch zur Bildung aromatischer Amine. Aus diesem Grund wurden bei den hergestellten Schaumstoffen sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach Feucht-Wärmealterung neben dem Druckverformungsrest, der Rückprallelastizität und der Stauchhärte auch der Gehalt an MDA oder TDA gemessen.

Die Extraktion der aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der Schaum mit 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedruckter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird dreimal wiederholt und der Meßkolben wird bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in den Tabellen 2 und 4 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 4 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Poly-

21

komponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

A-Komponente (Rezeptur 1)

5

97 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,

10

3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,

15

3,31 Gew.-Teile Wasser,

0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,

20 0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und

0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

25 B-Komponente (Rezeptur 1)

Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

30

Tabelle 4: Anhydridzusätze bei Rezeptur 1

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
14	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
35 15	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
16	Bernsteinsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
17	Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 500, 1,2 Gew.-%
40 18	Poly(methylvinylether-alternierend-maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 216000, 0,7 Gew.-%
19	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
20	Dodecenybernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%
21	Polytetramethylenetherglykol endcapped mit Trimellithsäureanhydrid, 2,3 Gew.-%
45 22	Maleinsäureanhydrid/Butadien-Copolymer, 5,0 Gew.-%

Die Herstellung der Weichschaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5-l-Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischte, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der Startzeit in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

Tabelle 5: MDA-Gehalte, Rezeptur 1

10

15

20

25

30

Beispiel	2,4'-MDA [ppm]	4,4'-MDA [ppm]
Vergleich o.L.	< 1	< 1
Vergleich m.L.	687	397
14 o.L.	< 1	< 1
14 m.L.	130	67
15 o.L.	< 1	< 1
15 m.L.	130	73
16 o.L.	< 1	< 1
16 m.L.	115	74
17 o.L.	< 1	< 1
17 m.L.	142	61
18 o.L.	< 1	< 1
18 m.L.	170	73
19 o.L.	< 1	< 1
19 m.L.	133	56
20 o.L.	< 1	< 1
20 m.L.	160	68
21 o.L.	< 1	< 1
21 m.L.	149	62
22 o.L.	< 1	< 1
22 m.L.	71	18

Des weiteren wurden Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur 2 hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 6 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

40

45

23

A-Komponente (Rezeptur 2):

- 97 Gew.-Teile eines Polyols mit der OHZ 28 mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem EO/PO Verhältnis von 14/86
- 5
- 3 Gew.-Teile eines Polyols mit der OHZ 42, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO Verhältnis von 30/70
- 10
- 3,31 Gew.-Teile Wasser
- 0,22 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
- 15 0,14 Gew.-Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft)
- 0,24 Gew.-Teile Kosmos 29
- 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B 8631 (Goldschmidt)
- 20

B-Komponente (Rezeptur 2):

Lupranat® T 80 (BASF Aktiengesellschaft)

25 Tabelle 6: Anhydridzusatz bei Rezeptur 2

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
23	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
24	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
25	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
26	Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%

Tabelle 7: TDA-Gehalte, Rezeptur 2

Beispiel	2,4-TDA [ppm]	2,6-TDA [ppm]
Vergleich o.L.	< 1	< 1
Vergleich m.L.	28	12
23 o.L.	< 1	< 1
23 m.L.	4	1
24 o.L.	< 1	< 1
24 m.L.	3	1
25 o.L.	< 1	< 1
25 m.L.	4	1
26 o.L.	< 1	< 1
26 m.L.	3	< 1

Diskussion der Ergebnisse

Die erfindungsgemäßen Vorteile, d.h. der deutlich gesenkte Gehalt an primären aromatischen Aminen nach einer Lagerung unter feucht-warmen Bedingungen durch Zusatz von Säureanhydriden in Polyurethanschäumen, konnten anhand der angeführten Beispiele überzeugend nachgewiesen werden. Nach der Fertigstellung des Schaumstoffes kommt es unter Feuchtigkeitseinwirkung zur partiellen Hydrolyse der Anhydride unter Bildung der entsprechenden Carbonsäure. Diese Carbonsäuren wiederum sind zur Deaktivierung der verwendeten tertiären Aminkatalysatoren befähigt, indem der katalytisch aktive tertiäre Stickstoff protoniert wird und damit in seiner Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant gehindert wird. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Carbonsäureanhydride werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren primären Aminen, sondern auch in einer deutlich geringeren Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe nach Feucht-Wärme-lagerung. Wie die Ergebnisse weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ein deutlich geringerer Abfall der Härte, der Zugfestigkeit und der Rückprall-elastizität nach der Feucht-Wärmealterung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Die zugesetzten Carbonsäureanhydride eignen sich demnach in hervorragender Weise als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine in Polyurethanprodukten. Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Anhydride zur Reaktion mit aromatischen Aminen befähigt unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamide.

35

40

45

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend

5

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.

10

2. Mischung nach Anspruch 1 enthaltend (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist.

15 3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als (ii) Anhydride auf Basis von: Pyromellitsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthal-säure, Benzoessäure, Phenylelessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder
20 der Maleinsäure und Alkylenen, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den genannten ungesättigten Säuren mit Comonomeren, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind, eingesetzt werden.

25 4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung
30 in Gegenwart von (ii) mindestens einem organischen oder anorganischen Säureanhydrid durchführt.

5. Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten oder Polyurethanelastomeren durch
35 Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von (ii) mindestens einem organischen oder anorganischen Säureanhydrid durchführt.

40

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureanhydride (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säureanhydride und der eingesetzten Isocyanate, einsetzt.

45

26

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1
3 einsetzt.
- 5 8. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5.
9. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanen, gegen
10 eine Spaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindung.
10. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen in den
15 Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

20

25

30

35

40

45

27

Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säureanhydride

5 Zusammenfassung

Mischung enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

10

(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.

15

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/62 C08G18/34 C08G18/70 C08G18/08 C08K5/09
C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 980 387 A (WERNISING DAVID G ET AL) 25 December 1990 (1990-12-25) examples 3-5 ---	1
X	US 5 216 039 A (LAURI LEONE) 1 June 1993 (1993-06-01) column 1, line 47 -column 3, line 35 claim 1 ---	1,4,5,8
X	GB 2 196 974 A (SMITH & NEPHEW ASS) 11 May 1988 (1988-05-11) page 1, line 37 - line 61 example 1 ---	4,6,8
A	GB 1 095 922 A (TOYO SPINNING CO. LTD.) 20 December 1967 (1967-12-20) page 1, left-hand column, line 9 -page 2, right-hand column, line 116 --- -/--	9,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 1999

Date of mailing of the international search report

08/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr lonal Application No
PCT/EP 99/05183

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 166 (C-031), 18 November 1980 (1980-11-18) & JP 55 106258 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 14 August 1980 (1980-08-14) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05183

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4980387 A	25-12-1990	US 4990543 A AT 124429 T AU 629957 B AU 5896090 A CA 2021120 A,C DE 69020445 D DE 69020445 T EP 0407994 A ES 2073480 T GR 3017296 T JP 2016488 C JP 3103419 A JP 7049458 B	05-02-1991 15-07-1995 15-10-1992 17-01-1991 14-01-1991 03-08-1995 14-12-1995 16-01-1991 16-08-1995 31-12-1995 19-02-1996 30-04-1991 31-05-1995
US 5216039 A	01-06-1993	NONE	
GB 2196974 A	11-05-1988	AT 64101 T AU 604265 B AU 8072487 A EP 0328531 A WO 8802636 A JP 2500953 T	15-06-1991 13-12-1990 06-05-1988 23-08-1989 21-04-1988 05-04-1990
GB 1095922 A		NONE	
JP 55106258 A	14-08-1980	JP 1371986 C JP 61021261 B	07-04-1987 26-05-1986

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05183

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/62 C08G18/34 C08G18/70 C08G18/08 C08K5/09
C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 980 387 A (WERNESING DAVID G ET AL) 25. Dezember 1990 (1990-12-25) Beispiele 3-5	1
X	US 5 216 039 A (LAURI LEONE) 1. Juni 1993 (1993-06-01) Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 35 Anspruch 1	1,4,5,8
X	GB 2 196 974 A (SMITH & NEPHEW ASS) 11. Mai 1988 (1988-05-11) Seite 1, Zeile 37 - Zeile 61 Beispiel 1	4,6,8
A	GB 1 095 922 A (TOYO SPINNING CO. LTD.) 20. Dezember 1967 (1967-12-20) Seite 1, linke Spalte, Zeile 9 - Seite 2, rechte Spalte, Zeile 116	9,10
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 166 (C-031), 18. November 1980 (1980-11-18) & JP 55 106258 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 14. August 1980 (1980-08-14) Zusammenfassung -----</p>	9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05183

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4980387 A	25-12-1990	US 4990543 A	05-02-1991
		AT 124429 T	15-07-1995
		AU 629957 B	15-10-1992
		AU 5896090 A	17-01-1991
		CA 2021120 A,C	14-01-1991
		DE 69020445 D	03-08-1995
		DE 69020445 T	14-12-1995
		EP 0407994 A	16-01-1991
		ES 2073480 T	16-08-1995
		GR 3017296 T	31-12-1995
		JP 2016488 C	19-02-1996
		JP 3103419 A	30-04-1991
		JP 7049458 B	31-05-1995
US 5216039 A	01-06-1993	KEINE	
GB 2196974 A	11-05-1988	AT 64101 T	15-06-1991
		AU 604265 B	13-12-1990
		AU 8072487 A	06-05-1988
		EP 0328531 A	23-08-1989
		WO 8802636 A	21-04-1988
		JP 2500953 T	05-04-1990
GB 1095922 A		KEINE	
JP 55106258 A	14-08-1980	JP 1371986 C	07-04-1987
		JP 61021261 B	26-05-1986

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säureanhydride

5 Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

10

(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid, bevorzugt mindestens ein Carbonsäureanhydrid, wobei (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, enthaltend ist.

15

Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatz-

20 stoffen und/oder Hilfsmitteln, derart herstellbare Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Verwendung von den erfindungsgemäßen Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch

25 Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmittel, Zusatzstoffe, und/oder Hilfsmittel ist allgemein bekannt.

30

Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, hat

35 speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und Temperatur eine hydrolytische

40 Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch zur Bildung von primären aromatischen Aminen wie z.B. Toluyldiamin

45 (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA) oder primären aliphatischen Aminen wie beispielsweise Hexamethyldiamin oder Isophorondiamin.

2

Wie in Versuchen festgestellt wurde, wird die Aminbildung von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Insbesondere hohe Temperaturen ab 80°C in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit führen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung.

DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α, β -ungesättigten Ester-carboxylaten, die als Katalysatoren zusätzlich zu Aminen eingesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Die olefinischen Doppelbindungen der Ester-carboxylate sollen Amine durch eine Addition an die Doppelbindung abfangen. US 4 255 526 beschreibt den Einsatz von Aminosäuren bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen zur Erhöhung der Stabilität hinsichtlich Feuchtigkeit und Hitze.

Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die eingesetzten Stoffe relativ teuer sind und zudem nach dem Stand der Technik erst bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zugegeben werden. Bisher ist es nicht gelungen, Hydrolyse-stabilisatoren zu entwickeln, die erst nach dem Verarbeitungsprozeß ihre Aktivität entwickeln. In den überwiegenden Fällen greifen die bisher verwendeten Materialien direkt in den Reaktionsverlauf bei der Verarbeitung von Isocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen ein, verändern die Reaktivität dieser Komponenten zueinander und machen eine weitere Systemanpassung unumgänglich. Auch die in DE-A 23 50 684 beschriebenen Katalysator-Säure-Komplexe werden bei der Herstellung der Polyurethane zu den Ausgangskomponenten zugegeben. Eine Zugabe eines Hydrolysestabilisators, der die Reaktivität des Systems während des Verarbeitungsprozesses nicht beeinflusst und über die Isocyanatkomponente zugegeben wird ist nicht bekannt.

EP-A 711 799 beschreibt die Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einem zelligen Kern und einer verdichteten Randzone, die in Gegenwart von polymeren Carbonsäuren oder deren Derivaten hergestellt werden, wobei die Polymere der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente zugegeben werden. Die Aufgabe, die dieser Schrift zugrunde lag, war der Ersatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmitteln und die Herstellung von Formkörpern mit einer verbesserten Haut. Das Problem der Alterungsprozesse bei Polyurethanen wird in dieser Schrift nicht angesprochen.

- Häufig werden zur Herstellung von Polyurethansystemen Katalysatoren, beispielsweise organische Amine, eingesetzt, die bei einer Herstellung von Polyurethanschäumen bevorzugt sowohl die Treibreaktion, d.h. die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit
- 5 beispielsweise Wasser zur Bildung von Kohlendioxid, als auch die Vernetzungsreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Isocyanaten zur Urethangruppe beschleunigen. Um das Fließvermögen und die Durchhärtung der Reaktionsmischungen zu verbessern, kann es insbesondere bei der Herstellung von geschäumten Polyurethanen
- 10 vorteilhaft sein, die Amine blockiert durch Salzbildung mit einer organischen Säure, üblicherweise Ameisen-, Essig- oder Ethylhexansäure, einzusetzen. Während der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion unter Einwirkung der Reaktionswärme zerfallen die thermisch reversibel blockierten Katalysatoren, das katalytisch
- 15 aktive Amin wird freigesetzt und die Vernetzungs- oder Schäumreaktion setzt erst nach ausreichender Start- und Steigzeit des Reaktionsgemisches verstärkt ein. Katalysatoren dieser Art werden in DE-A 28 12 256 beschrieben.
- 20 Nachteilig an diesem Einsatz von verzögert wirkenden Katalysatoren ist die Tatsache, daß diese Katalysatoren in einem äquimolaren Verhältnis von basischem Katalysator zu blockierender Säure eingesetzt werden und nach erfolgter Katalyse der Katalysator unblockiert in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt
- 25 vorliegt. Auch ist anzumerken, daß die Katalysatoren meistens mit leichtflüchtigen Säuren blockiert werden und diese während der hohen Temperaturen des Verarbeitungsprozesses aus dem System verdampfen und für eine Blockierung des Katalysators nicht mehr vorliegen. Darüber hinaus können in den überwiegenden Fällen nicht
- 30 ausschließlich blockierte Katalysatoren eingesetzt werden, weil ansonsten die Reaktion zu langsam wird, so daß niemals die gesamte Menge des im System verbleibenden Katalysators blockiert wird und sehr große Anteile freien Katalysators die Urethanspaltung katalysieren können.
- 35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine Mischung zu entwickeln, die bei der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion zu Produkten mit einer verbesserten Stabilität gegen Alterungsprozesse, insbesondere gegen Hydrolyse, führt. Des weiteren
- 40 sollte ein Stabilisator entwickelt werden, der es ermöglicht, die Hydrolyse bei Polyetherurethanen zurückzudrängen und damit auch zu verhindern, daß aromatische Amine freigesetzt werden.

- Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen
- 45 gelöst werden, die bevorzugt als Komponenten bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.

Es konnte überraschend festgestellt werden, daß ein bei einer Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten anwesender aminischer Katalysator nicht nur die Polyadditionsreaktion, d.h. die Bildung von Urethangruppen beschleunigt, sondern nach erfolg-

5 ter Polyadditionsreaktion auch und verstärkt die Spaltung der Urethanbindungen katalysiert. Dies gilt insbesondere bei einer Lagerung der Polyisocyanat-Produkten unter feuchten und warmen Bedingungen und wird durch die Tatsache verstärkt, daß der Katalysator nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditions-

10 produkte nicht blockiert und damit aktiv vorliegt und die Rückspaltung katalysiert. Die Spaltung der Urethanbindung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, sondern kann auch zur Bildung von Aminen führen, die unerwünscht sind.

15

Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (ii) mindestens einem Säureanhydrid erreicht man, daß die Anhydride in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten insbesondere unter feuchten und warmen Bedingungen zu den Säuren hydrolysiert werden. Diese nach

20 der Hydrolyse entstandenen Säuren blockieren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung oder Reaktion und verhindern somit unter den genannten Bedingungen eine effektive Rückspaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindungen. Zudem werden durch eine

25 unerwünschte Spaltung von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen gegebenenfalls entstandene freie Aminogruppen durch Reaktion mit den erfindungsgemäßen Säureanhydriden gebunden.

Die Säureanhydride werden somit in Polyisocyanat-Polyadditions-

30 produkten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise von Urethan- und/oder Harnstoffbindungen, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der

35 Katalysatoren oder durch Reaktion mit den Katalysatoren. Zudem können die Säureanhydride in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen, beispielsweise zu Amiden, in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.

40 Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Urethanbindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann damit erfindungsgemäß vermindert

kann.

45

5

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Säureanhydride, die bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden, den Herstellprozeß nahezu unbeschadet überstehen und nicht wesentlich in die Reaktion eingreifen. Dies gilt insbesondere, wenn man die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten einsetzt, da diese Komponente üblicherweise frei von Wasser ist und somit eine Hydrolyse der Anhydride vermieden werden kann.

- 10 Überraschend konnte festgestellt werden, daß die Säureanhydride in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d.h. 25°C stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit den Anhydridgruppen reagieren.
- 15 Die erfindungsgemäßen Säureanhydride, bevorzugt die erfindungsgemäßen Mischungen, kann man bevorzugt zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln einsetzen. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbhart oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische Polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Mischungen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

- Die vorliegende technische Lehre ist speziell für Schaumstoffe, die feucht-warmen Bedingungen (Heißdampfdesinfektion, bzw. zukünftig -sterilisierung von Krankenhausmatratzen, Heißdampfreinigung von Polstermöbeln und Teppichen) von außerordentlichem Vorteil.
- 40 Die mit einer Spaltreaktion des Polyurethans verbundene Bildung von primären aromatischen Aminen wie Toluyldiamin oder Diaminodiphenylmethan wird dadurch ebenfalls deutlich vermindert. Die stabilisierende Wirkung beruht vorteilhaft auf einer Verhinderung der Bildung primärer Amine. Durch die erfindungsgemäßen Säureanhydride wird sowohl einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften insbesondere unter feucht-warmer Belastung als auch der Bildung von primären Aminen, insbesondere primären

6

aromatischen Aminen, beispielsweise 2,2'-, 2,4'-, und/oder 4,4'-MDA und/oder 2,4- und/oder 2,6-TDA entgegengewirkt.

- Besonders bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Säure-
- 5 anhydride in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanweich-schaumstoffen mit einer Dichte von 15 bis 300 kg/m³, bevorzugt 20 bis 70 kg/m³, insbesondere Matratzen und/oder Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche, insbesondere Krankenhausmatratzen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven
- 10 Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein. Diese Produkten, d.h. insbesondere die Polsterungen für Möbel und/oder Teppiche und/oder die Matratzen werden zunehmend zur Reinigung bzw. Desinfektion mit heißem Dampf behandelt, womit gerade bei
- 15 diesen Produkten, die erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind, die erfindungsgemäßen Vorteile besonders ausgeprägt sind. In den erfindungsgemäßen Verfahren wird (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht von (i) und (ii),
- 20 eingesetzt.

Als Isocyanate kommen in den erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise nachfolgend beschriebene Verbindungen in Frage:

- 25 Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionellen, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.
- 30 Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4, 2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetramethylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische
- 35 Diisocyanate, wie Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4'-Dicyclohexylmethan-diiso-
- 40 cyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen
- 45 aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl (TODI), Mischungen aus

TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und
5 Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische Umsetzung organischer
10 Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielshaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische,
15 vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI
20 und/oder 2,4- bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylen-glykole, -triole und/oder -tetrole.
25 Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyetherpolyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und
30 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%,
35 bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat.

Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit
40 unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenenfalls gemischt werden.

Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen
45 Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat, NDI, Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat Einsatz,

wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können. Prinzipiell ist jedoch die Wirksamkeit dieser Anhydride unabhängig vom eingesetzten Isocyanat.

5

- Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyesteramide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.
- 20 Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.
- 25 Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

- Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

35

- Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyester-polyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden.

- Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder

3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glyzerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Dirole und/oder Triole mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Dirole mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triole, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diolen und/oder Triolen als Startermoleküle.

Sofern zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

- Als (ii) können organische oder anorganische Säureanhydride, beispielsweise auch Polyanhydride, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäureanhydride, beispielsweise Anhydride aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen, wobei auch gemischte Anhydride hergestellt auf der Basis von mindestens zwei verschiedenen Carbonsäuren eingesetzt werden können. Als Anhydride können auch Polyanhydride eingesetzt werden, die durch Di- und/oder Polycarbonsäuren erhältlich sind bzw.
- 10 Copolymere aus Anhydriden und unterschiedlichsten Alkenen. Bevorzugt sind die Carboxylgruppen der Verbindungen weitgehend, besonders bevorzugt vollständig in die entsprechenden Anhydride überführt. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1000000 auf. Beispielhaft seien genannt:
- 15 Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Pentansäureanhydrid, Hexansäureanhydrid, Heptansäureanhydrid, Oktansäureanhydrid, Dimethylolpropionsäureanhydrid, Adipinsäureanhydrid, Fumarsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylmalonsäureanhydrid, Trimellithsäureanhydrid, 4,4'-Ethylenglykol-
- 20 bis-anhydrotrimellithat, 4,4'-(2-Acetyl-1,3-glycerin)bis-anhydrotrimellithat, Decandionsäureanhydrid, Dodecandionsäureanhydrid, Azelainsäureanhydrid, Pimelinsäureanhydrid, Brassylsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid,
- 25 Chlorendicsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Mellophansäureanhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Benzol-1,2,3-tricarbonsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Diphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Diphenyl-2,2'-3,3'-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure-
- 30 anhydrid, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Decahydro-naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid,
- 35 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäureanhydrid, Phenanthren-1,3,9,10-tetracarbonsäureanhydrid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäureanhydrid, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methananhydrid, 1,1-Bis(2,3-dicarboxy-
- 40 phenyl)ethananhydrid, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethananhydrid, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propananhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propananhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfonanhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)etheranhydrid, Ethylentetracarbonsäureanhydrid, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid,
- 45 Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäureanhydrid, Mellithsäureanhydrid, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäureanhydrid

11

säureanhydrid, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureanhydrid, Benzoessäureanhydrid, Phenylelessigsäureanhydrid, Cyclohexylalkansäureanhydride, Malonsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Poly-maleinsäureanhydrid, Anhydride auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Anhydride aus Maleinsäure und beliebigen Alkylenen, wie n-Octylen-Bernsteinsäureanhydrid, n-Dodicylenbernsteinsäureanhydrid und/oder Copolymere aus Anhydriden und beliebigen weiteren Comonomeren, wie Isobuten und Maleinsäureanhydrid, Poly-(ethylen-co-acrylsäurebutylester comaleinsäuredianhydrid) und/oder Poly-(styrol-co-maleinsäureanhydrid), wobei die entsprechenden Di- oder Polysäuren teilweise oder bevorzugt vollständig als Anhydride vorliegen. Die entsprechenden Anhydride können bei den Di- oder Polysäuren, soweit dies sterisch möglich ist, sowohl inter- als auch intramolekular ausgebildet sein.

Als Comonomere, die mit den ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden copolymerisierbar sind, können beispielsweise des weiteren Verwendung finden:

Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen, n-Octylen, n-Dodicylen und Diisobuten, Vinylalkylether, wie z.B. Vinylmethyl-, Vinylethyl-, Vinylpropyl-, Vinylisopropyl-, Vinylbutyl-, Vinylisobutyl- und Vinyl-tert.-butylether, Vinylaromaten, wie z.B. Styrol und α -Methylstyrol, Furan und 2-Methylfuran, Diketen, Acryl- und Methacrylsäurederivate, beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylate, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und Tert.-butyl(meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxyisobutyl(meth)acrylat, Vinylcarbon säureester, wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylpivalat und andere vinylgruppenhaltige Monomere wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid und N-Vinylimidazol.

Bevorzugt werden als (ii) Anhydride auf der Basis folgender Verbindungen eingesetzt: Pyromellitsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthalsäure, Benzoessäure, Phenylelessigsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder der Maleinsäure und Alkylenen, beispielsweise den bereits beschriebenen Comonomeren, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den genannten ungesättigten

12

Säuren mit Comonomeren, die mit diesen Säuren copolymerisierbar sind.

Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Anhydride, die
5 sich gut in (i) lösen.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Mischung.

10

Zusätzlich zu (i) und (ii) können die Mischungen Treibmittel, Zusatzstoffe, Hilfsmittel und/oder Katalysatoren, beispielsweise solche, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven
15 Stoffe mit Isocyanaten, beispielsweise die Treib- und/oder Ver-
netzungsreaktion, beschleunigen, enthalten.

Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im
20 Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treib-
mittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid, Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methyliso-
25 butylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teil-
halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluor-
methan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der bei-
30 spielhaft genannten Treibmittel enthalten.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise ober-
flächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füll-
stoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutz-
35 mittel, fungistatische und bakteriostatisch wirkende Substanzen
genannt.

Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Amine, beispielsweise Tri-
40 ethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butan-
diamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclo-
hexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Pentamethyldiethylentri-
amin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropyl-
45 amin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-
ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexyl-
morpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin,

13

Tetramethylhexamethylen-diamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethyl-
5 piparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)-ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Des weiteren
10 können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Metallverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von
15 organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinndiacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

20 Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise kompakten oder zelligen, beispielsweise mikrozelligen, thermoplastischen oder vernetzten, harten, halbharten oder weichen, elastischen
25 oder unelastischen Polyurethanen eingesetzt.

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die
30 gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise
35 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyiso-
40 cyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

14

Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktionsextrudern oder Bandanlagen.

Bevorzugt werden mit den erfindungsgemäßen Mischungen geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise geschäumte Polyurethane- und/oder Polyisocyanurate hergestellt.

10

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder

15 Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die erfindungsgemäßen Säureanhydride werden erfindungsgemäß der B-Komponente zugegeben. In der A-Komponente kann das Anhydrid nur mit einer begrenzten Lebensdauer eingebracht werden,

20 ohne die Systemparameter zu verändern, da die in dieser Komponente vorliegenden aminischen Katalysatoren und das Wasser zu einer Hydrolyse des Anhydrids beitragen und damit die Aktivität der Katalysatoren bereits in den nicht verarbeiteten Systemen herabsetzen.

25 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man die Säureanhydride (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säureanhydride und der eingesetzten Isocyanate, ein.

30

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur
35 hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 1 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

40

45

A-Komponente

- 5 97 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,
- 10 3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,
- 15 3,31 Gew.-Teile Wasser,
- 0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,
- 0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und
- 20 0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

B-Komponente

- 25 Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

Tabelle 1

30

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
1	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
2	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
35 3	Bernsteinsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
4	Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 500, 1,2 Gew.-%
40 5	Poly(methylvinylether-alternierend-maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 216000, 0,7 Gew.-%
6	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
7	Dodecenylbernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%
45 8	Polytetramethylenetherglykol endcapped mit Trimellithsäureanhydrid, 2,3 Gew.-%
9	Maleinsäureanhydrid/Butadien-Copolymer, 5,0 Gew.-%

16

Die Herstellung der Weichschaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5 l Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischte, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der 5 Startzeit in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschaumstoffe wurden 10 hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften direkt nach der Herstellung sowie nach einer Lagerung von 3 Tagen bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Weichschaumstoffen, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Ver- 15 gleich), untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die deutlich gesteigerte Stabilität der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

	Beispiel	DVR	RPE	Stauch- härte	Zugfestig- keit	Dehnung
5	Vergleich o.L.	4,1	68,5	5,1	95	96
	Vergleich m.L.	15,6	49,3	3,8	59	105
	1 o.L.	3,6	69,7	4,9	88	84
	1 m.L.	5,6	64,3	5,1	71	79
10	2 o.L.	4,7	68,0	4,9	88	95
	2 m.L.	6,1	61,0	4,1	79	105
	3 o.L.	4,3	72,7	5,6	88	85
	3 m.L.	5,7	65,2	4,5	101	104
15	4 o.L.	3,9	70,6	5,1	91	91
	4 m.L.	5,9	63,5	3,9	88	101
	5 o.L.	5,1	67,8	4,7	88	91
	5 m.L.	7,3	60,5	4,4	76	99
20	6 o.L.	3,3	69,7	4,6	93	96
	6 m.L.	5,7	63,5	3,8	76	96
	7 o.L.	3,4	68,9	4,6	81	85
	7 m.L.	7,3	59,9	3,8	70	94
25	8 o.L.	3,9	68,9	6,3	91	86
	8 m.L.	5,7	64,0	4,9	76	86
	9 o.L.	3,9	70,4	5,5	93	89
	9 m.L.	5,2	65,3	4,1	76	88

30 o.L.: ohne Lagerung

m.L.: mit Lagerung

35 DVR: Druckverformungsrest, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53572

RPE: Rückprallelastizität, angegeben in [%],
gemessen nach DIN 53573

40 Stauchhärte: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53577
bei 40 % Verformung

Zugfestigkeit: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53571

45 Dehnung: angegeben in [%], gemessen nach DIN 53571

Die überraschenden Vorteile der vorliegenden Erfindung sollen zudem beispielhaft für die Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen dargestellt werden.

- 5 Ein wichtiges Qualitätskriterium für Polyetherurethanschuhssysteme ist das Dauerbiegeverhalten. Geprüft wird das Dauerbiegeverhalten nach folgender Methode: In einem entsprechenden Polyurethanformkörper bzw. einer Schuhsohle wird ein 2 mm breiter Einstich geschnitten und darauf das Material dem Biegetest unterworfen.
- 10 Dieser sieht vor, daß das Material bei 100000 Biegungen von 90° und einer Frequenz von 150 Biegungen/Minute eine maximale Rißerweiterung von 4 mm erfahren darf, um den Test noch zu bestehen. Darüber hinaus muß das System den Biegetest auch bestehen, nachdem es einer hydrolytischen Alterung unterzogen wurde. Erschwert
- 15 wird die Prüfung dadurch, daß der Dauerbiegetest in einen vor und nach Hydrolyse überlappenden Indexbereich bestanden werden muß.

Mit den folgenden Rezepturen, die üblicherweise zur Herstellung von Polyurethan-Schuhsohlen eingesetzt werden können, wurden

- 20 Prüfkörper hergestellt, die auf ihr Dauerbiegeverhalten vor und nach Lagerung untersucht wurden.

A-Komponente

- | | | |
|----|-----------------|--|
| 25 | 30 Gew.-Teile | eines trifunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 21 % mit einer OH-Zahl von 26 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 3; |
| 30 | 57,3 Gew.-Teile | eines difunktionelle Polyetherpolyols basierend auf Propylenoxid mit einem Ethylenoxidendblock von 19 % mit einer OH-Zahl von 28 mg KOH/g und einer und einer mittleren Funktionalität von 2; |
| 35 | 7,5 Gew.-Teile | Butandiol-1,4 |
| | 4,5 Gew.-Teile | 25%igen Lösung von Dabco in Butandiol-1,4 |
| | 0,2 Gew.-Teile | Zinnkatalysators |
| 40 | 0,47 Gew.-Teile | Wasser |

B-Komponente

Präpolymer (96 Gew.-%) mit einem NCO-Gehalt von 20,5 % erhalten durch Umsetzung von 4,4'-MDI (76 Gew.-%), einem Polymer MDI 5 (4 Gew.-%), einem difunktionellen Polyol (14 Gew.-%) mit einer Hydroxylzahl von 104 mg KOH/g, basierend auf Propylenoxid und Dipropylenglykol (5 %) sowie 4 Gew.-% Alkylbernsteinsäureanhydrid.

- 10 Die Vergleichsprüfkörper wurden mit einer B-Komponente hergestellt, die 100 % des Prepolymers und kein Säureanhydrid enthielt.

- Die Herstellung der Polyurethanprüfkörper erfolgte derart, daß
 15 man die A-Komponente bei 25°C Temperatur in einer EMB Niederdruck Puromaten mit der B-Komponente bei einem Masseverhältnis (MV) von A-Komponente zu B-Komponente, das in der Tabelle 3 angegeben ist, vermischte, die aufschäumende Mischung in eine auf 45°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 20x20x1 cm goß,
 20 die Form verschloß und nach 4,5 Minuten der Gelzeit den mikrozellulären Schaum (das geschäumte Elastomer) entformte.

- Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanformkörper wurden hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften nach einem Tag
 25 Lagerung und Nachreaktion bei Raumtemperatur sowie nach einer Lagerung von 7 Tagen bei 70°C und 100 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu den zelligen Elastomeren, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren (Vergleich), untersucht. Die hervor-
 30 ragenden Eigenschaften, insbesondere das deutlich verbesserte Dauerbiegeverhalten der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

35

Beispiel	Gew.-% Anhydrid in B	MV A:B =100:	Dauerbiege- eigenschaften vor Lagerung	Dauerbiege- eigenschaften nach Lagerung
Vergleich	0	90	6,8; 5,5; 7,0; 7,8	10000 Bruch
40 Vergleich	0	92	5,3; 6,2; 4,5; 4,8	50000 Bruch
Vergleich	0	95	60000 Bruch	5,4; 8,0; 7,2; 5,0
Vergleich	0	98	40000 Bruch	6,0; 5,5; 5,9; 5,7
Vergleich	0	101	10000 Bruch	5,6; 5,6; 5,5; 4,6
10	4	96	5,2; 4,5; 4,8; 4,7	90000 Bruch
45 11	4	99	4,2; 3,8; 3,2; 3,7	7,1; 5,6; 6,0; 5,5
12	4	102	4,2; 3,3; 3,2'; 3,5	5,5; 5,8; 6,0; 5,4
13	4	104,5	3,5; 3,3; 3,8; 3,7	4,8; 5,6; 5,0; 5,5

Die Zahl bei den Dauerbiegeeigenschaften vor der Angabe "Bruch" gibt an, nach wie vielen Belastungen der Prüfkörper brach. Die anderen Angaben bezeichnen die Rißerweiterung in mm, wobei zunächst ein Einstich von 2mm vorgenommen wird und nach dem Dauerbiegeversuch die maximale Rißerweiterung inklusive Einstich nicht mehr als 6mm betragen darf, um den Test noch zu bestehen.

Das Dauerbiegeverhalten konnte durch die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane deutlich verbessert werden, sowohl vor als auch nach einer Lagerung unter hydrolytischen Bedingungen. Dieser Vorteil konnte über einen sehr weiten Indexbereich, d.h. Verhältnis von Isocyanatgruppen zu gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der Komponente B, erreicht werden, so daß die Verarbeitungssicherheit des Systems beim Kunden signifikant verbessert wird und weniger Reklamationen zu befürchten sind.

Beispiele 14 bis 26

Um Bedingungen, wie sie bei oben erwähnten Spezialanwendungen vorkommen können, zu simulieren, wurde mit Proben nachfolgend genannter Weichschaumstoffe eine Feuchtwärmealterung durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Probewürfel mit der Kantenlänge 3 cm bei 90°C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden im Klimaschrank gealtert. Unter diesen Bedingungen kann es zu einer hydrolytischen Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen kommen. Dies führt nicht nur zu einer drastischen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, sondern auch zur Bildung aromatischer Amine. Aus diesem Grund wurden bei den hergestellten Schaumstoffen sowohl im unbehandelten Zustand als auch nach Feucht-Wärmealterung neben dem Druckverformungsrest, der Rückprallelastizität und der Stauchhärte auch der Gehalt an MDA oder TDA gemessen.

Die Extraktion der aromatischen Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der Schaum mit 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgequetscht. Die Essigsäure wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird dreimal wiederholt und der Meßkolben wird bis zur Meßmarke mit Essigsäure aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion bestimmt. Die in den Tabellen 2 und 4 angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolutgehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 4 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Poly-

21

komponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

A-Komponente (Rezeptur 1)

5

97 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,

10

3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,

15

3,31 Gew.-Teile Wasser,

0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,

20 0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und

0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

25 B-Komponente (Rezeptur 1)

Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

30

Tabelle 4: Anhydridzusätze bei Rezeptur 1

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
14	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
35 15	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
16	Bernsteinsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
17	Polymaleinsäureanhydrid mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 bis 500, 1,2 Gew.-%
40 18	Poly(methylvinylether-alternierend-maleinsäureanhydrid mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 216000, 0,7 Gew.-%
19	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
20	Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%
21	Polytetramethylenetherglykol endcapped mit Trimellithsäureanhydrid, 2,3 Gew.-%
45 22	Maleinsäureanhydrid/Butadien-Copolymer, 5,0 Gew.-%

22

Die Herstellung der Weichschaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5-l-Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischte, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der Startzeit in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

Tabelle 5: MDA-Gehalte, Rezeptur 1

10

15

20

25

30

Beispiel	2,4'-MDA [ppm]	4,4'-MDA [ppm]
Vergleich o.L.	< 1	< 1
Vergleich m.L.	687	397
14 o.L.	< 1	< 1
14 m.L.	130	67
15 o.L.	< 1	< 1
15 m.L.	130	73
16 o.L.	< 1	< 1
16 m.L.	115	74
17 o.L.	< 1	< 1
17 m.L.	142	61
18 o.L.	< 1	< 1
18 m.L.	170	73
19 o.L.	< 1	< 1
19 m.L.	133	56
20 o.L.	< 1	< 1
20 m.L.	160	68
21 o.L.	< 1	< 1
21 m.L.	149	62
22 o.L.	< 1	< 1
22 m.L.	71	18

Des weiteren wurden Polyurethanweichschaumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur 2 hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 6 angegebenen Zusätze an Säureanhydriden der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schaumstoffe ohne Zugabe von Säureanhydriden hergestellt.

40

45

23

A-Komponente (Rezeptur 2):

5 97 Gew.-Teile eines Polyols mit der OHZ 28 mit einer mittleren Funktionalität von 2,3 und einem EO/PO Verhältnis von 14/86

10 3 Gew.-Teile eines Polyols mit der OHZ 42, einer mittleren Funktionalität von 3 und einem PO/EO Verhältnis von 30/70

3,31 Gew.-Teile Wasser

0,22 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

15 0,14 Gew.-Teile Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft)

0,24 Gew.-Teile Kosmos 29

20 0,5 Gew.-Teile Tegostab® B 8631 (Goldschmidt)

B-Komponente (Rezeptur 2):

Lupranat® T 80 (BASF Aktiengesellschaft)

25 Tabelle 6: Anhydridzusatz bei Rezeptur 2

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
23	Maleinsäureanhydrid, 1,0 Gew.-%
24	Pyromellitsäureanhydrid, 2,0 Gew.-%
30 25	Glutarsäureanhydrid, 1,9 Gew.-%
26	Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, 4,3 Gew.-%

Tabelle 7: TDA-Gehalte, Rezeptur 2

Beispiel	2,4-TDA [ppm]	2,6-TDA [ppm]
Vergleich o.L.	< 1	< 1
Vergleich m.L.	28	12
35 23 o.L.	< 1	< 1
23 m.L.	4	1
40 24 o.L.	< 1	< 1
24 m.L.	3	1
25 o.L.	< 1	< 1
25 m.L.	4	1
26 o.L.	< 1	< 1
45 26 m.L.	3	< 1

Diskussion der Ergebnisse

Die erfindungsgemäßen Vorteile, d.h. der deutlich gesenkte Gehalt an primären aromatischen Aminen nach einer Lagerung unter feucht-warmen Bedingungen durch Zusatz von Säureanhydriden in Polyurethanschaumstoffen, konnten anhand der angeführten Beispiele überzeugend nachgewiesen werden. Nach der Fertigstellung des Schaumstoffes kommt es unter Feuchtigkeitseinwirkung zur partiellen Hydrolyse der Anhydride unter Bildung der entsprechenden Carbonsäure. Diese Carbonsäuren wiederum sind zur Deaktivierung der verwendeten tertiären Aminkatalysatoren befähigt, indem der katalytisch aktive tertiäre Stickstoff protoniert wird und damit in seiner Aktivität gegenüber der Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen signifikant gehindert wird. Durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Carbonsäureanhydride werden folglich deutlich weniger Urethan- und Harnstoffbindungen gespalten. Dies äußert sich nicht nur in wesentlich geringeren Mengen an extrahierbaren primären Aminen, sondern auch in einer deutlich geringeren Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe nach Feucht-Wärme-lagerung. Wie die Ergebnisse weiter zeigen, ist in den Testsystemen verglichen zu den beiden Vergleichssystemen ein deutlich geringerer Abfall der Härte, der Zugfestigkeit und der Rückprall-elastizität nach der Feucht-Wärmealterung zu verzeichnen. Auch die Druckverformungsreste halten sich auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Die zugesetzten Carbonsäureanhydride eignen sich demnach in hervorragender Weise als Stabilisatoren gegen eine hydrolytische Spaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen und damit gegen die Bildung primärer Amine in Polyurethanprodukten. Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Anhydride zur Reaktion mit aromatischen Aminen befähigt unter Ausbildung der entsprechenden Carbonsäureamide.

35

40

45

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend
5 (i) mindestens ein Isocyanat sowie
(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches
Säureanhydrid.
10
2. Mischung nach Anspruch 1 enthaltend (ii) in einer Menge
von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung
enthaltend ist.
- 15 3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
(ii) Anhydride auf Basis von: Pyromellitsäure, Citracon-
säure, Itaconsäure, Phthal-, Isophthal- und/oder Terephthal-
säure, Benzoessäure, Phenyllessigsäure, Cyclohexylalkansäure,
20 Malonsäure, Addukten der Maleinsäure mit Styrol und/oder
der Maleinsäure und Alkylenen, Bernsteinsäure, Maleinsäure,
Polymaleinsäure, Glutarsäure und/oder Copolymeren von den
genannten ungesättigten Säuren mit Comonomeren, die mit
diesen Säuren copolymerisierbar sind, eingesetzt werden.
- 25 4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditions-
produkten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Iso-
cyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenen-
falls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder
Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung
30 in Gegenwart von (ii) mindestens einem organischen oder
anorganischen Säureanhydrid durchführt.
5. Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanat-
Polyadditionsprodukten oder Polyurethanelastomeren durch
35 Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven
Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln,
Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Umsetzung in Gegenwart von (ii) mindestens einem
organischen oder anorganischen Säureanhydrid durchführt.
40
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Säureanhydride (ii) in einer Menge von 0,01
bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Säure-
anhydride und der eingesetzten Isocyanate, einsetzt.
45

26

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 3 einsetzt.
- 5 8. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 oder 5.
9. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanen, gegen eine Spaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindung.
- 10
10. Verwendung von Säureanhydriden in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Reaktion mit Aminogruppen in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.
- 15

20

25

30

35

40

45

Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säureanhydride

5 Zusammenfassung

Mischung enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

10

(ii) mindestens ein organisches und/oder anorganisches Säureanhydrid.

(15

20

25

(30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intr tional Application No

PCT/EP 99/05183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/62 C08G18/34 C08G18/70 C08G18/08 C08K5/09
C08J9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 980 387 A (WERNISING DAVID G ET AL) 25 December 1990 (1990-12-25) examples 3-5 ---	1
X	US 5 216 039 A (LAURI LEONE) 1 June 1993 (1993-06-01) column 1, line 47 -column 3, line 35 claim 1 ---	1,4,5,8
X	GB 2 196 974 A (SMITH & NEPHEW ASS) 11 May 1988 (1988-05-11) page 1, line 37 - line 61 example 1 ---	4,6,8
A	GB 1 095 922 A (TOYO SPINNING CO. LTD.) 20 December 1967 (1967-12-20) page 1, left-hand column, line 9 -page 2, right-hand column, line 116 --- -/-	9,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 1999

Date of mailing of the international search report

08/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05183

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 166 (C-031), 18 November 1980 (1980-11-18) & JP 55 106258 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 14 August 1980 (1980-08-14) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05183

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4980387 A	25-12-1990	US 4990543 A AT 124429 T AU 629957 B AU 5896090 A CA 2021120 A,C DE 69020445 D DE 69020445 T EP 0407994 A ES 2073480 T GR 3017296 T JP 2016488 C JP 3103419 A JP 7049458 B	05-02-1991 15-07-1995 15-10-1992 17-01-1991 14-01-1991 03-08-1995 14-12-1995 16-01-1991 16-08-1995 31-12-1995 19-02-1996 30-04-1991 31-05-1995
US 5216039 A	01-06-1993	NONE	
GB 2196974 A	11-05-1988	AT 64101 T AU 604265 B AU 8072487 A EP 0328531 A WO 8802636 A JP 2500953 T	15-06-1991 13-12-1990 06-05-1988 23-08-1989 21-04-1988 05-04-1990
GB 1095922 A		NONE	
JP 55106258 A	14-08-1980	JP 1371986 C JP 61021261 B	07-04-1987 26-05-1986

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05183

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/62 C08G18/34 C08G18/70 C08G18/08 C08K5/09
C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 980 387 A (WERNING DAVID G ET AL) 25. Dezember 1990 (1990-12-25) Beispiele 3-5	1
X	US 5 216 039 A (LAURI LEONE) 1. Juni 1993 (1993-06-01) Spalte 1, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 35 Anspruch 1	1,4,5,8
X	GB 2 196 974 A (SMITH & NEPHEW ASS) 11. Mai 1988 (1988-05-11) Seite 1, Zeile 37 - Zeile 61 Beispiel 1	4,6,8
A	GB 1 095 922 A (TOYO SPINNING CO. LTD.) 20. Dezember 1967 (1967-12-20) Seite 1, linke Spalte, Zeile 9 - Seite 2, rechte Spalte, Zeile 116	9,10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 166 (C-031), 18. November 1980 (1980-11-18) & JP 55 106258 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 14. August 1980 (1980-08-14) Zusammenfassung -----</p>	9, 10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05183

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4980387 A	25-12-1990	US 4990543 A	05-02-1991
		AT 124429 T	15-07-1995
		AU 629957 B	15-10-1992
		AU 5896090 A	17-01-1991
		CA 2021120 A,C	14-01-1991
		DE 69020445 D	03-08-1995
		DE 69020445 T	14-12-1995
		EP 0407994 A	16-01-1991
		ES 2073480 T	16-08-1995
		GR 3017296 T	31-12-1995
		JP 2016488 C	19-02-1996
		JP 3103419 A	30-04-1991
		JP 7049458 B	31-05-1995
US 5216039 A	01-06-1993	KEINE	
GB 2196974 A	11-05-1988	AT 64101 T	15-06-1991
		AU 604265 B	13-12-1990
		AU 8072487 A	06-05-1988
		EP 0328531 A	23-08-1989
		WO 8802636 A	21-04-1988
		JP 2500953 T	05-04-1990
GB 1095922 A		KEINE	
JP 55106258 A	14-08-1980	JP 1371986 C	07-04-1987
		JP 61021261 B	26-05-1986

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Rev

1